ÜBER DIE

EINWIRKUNG VON ALDEHYDEN

AUF

AETHYLENANILIN, AETHYLEN-β-DINAPHTYLDIAMIN UND TRIMETHYLENANILIN

UND VON

TRIMETHYLENBROMID AUF AETHYLENANILIN.

(BEITRAG ZUR KENNTNIS RINGFÖRMIG GESCHLOSSENER VERBINDUNGEN.)

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGLICHEN FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN.

EINGEREICHT VON

FRITZ MOOS
aus Wiesbaden.

WIESBADEN.
BUCHDRUCKEREI VON CARL RITTER.
1889.

ÜBER DIE

EINWIRKUNG VON ALDEHYDEN

AUF

AETHYLENANILIN, AETHYLEN-β-DINAPHTYLDIAMIN UND TRIMETHYLENANILIN

UND VON

TRIMETHYLENBROMID AUF AETHYLENANILIN.

(BEITRAG ZUR KENNTNIS RINGFÖRMIG GESCHLOSSENER VERBINDUNGEN.)

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGLICHEN FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN.

EINGEREICHT VON

FRITZ MOOS
aus Wiesbaden.

WIESBADEN.
BUCHDRUCKEREI VON CARL RITTER.
1889.

ÜBER DIE

EINWIRKUNG VON ALDEHYDEN

AUF

AETHYLENANILIN, AETHYLEN-β-DINAPHTYLDIAMIN UND TRIMETHYLENANILIN

UND VON

TRIMETHYLENBROMID AUF AETHYLENANILIN.

(BEITRAG ZUR KENNTNIS RINGFÖRMIG GESCHLOSSENER VERBINDUNGEN.)

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGLICHEN FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN.

EINGEREICHT VON

FRITZ MOOS
aus Wiesbaden.

WIESBADEN.
BUCHDRUCKEREI VON CARL RITTER.
1889.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

zugeeignet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0198

Der experimentelle Teil der nachstehenden Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professor Dr. O. FISCHER im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt.

Die unausgesetzte, liebenswürdige Unterstützung und Teilnahme, die ich stets von diesem meinem hochverehrten Lehrer erfahren habe, verpflichten mich demselben zu bleibendem Dank.

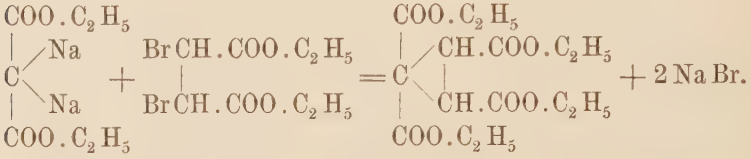
Im Verlauf der letzten Jahre hat die experimentelle Erforschung geschlossener, d. h. ringförmig constituierter Verbindungen, ausserordentlich günstige Resultate erzielt, welche Veranlassung dazu boten, das Studium und die Synthese neuer Atomringe zum Gegenstande besonderer Aufmerksamkeit zu machen.

Da die im Späteren mitzuteilenden Untersuchungen die Darstellung fünf-, sechs-, vielleicht auch siebengliedriger Ringe behandeln, so dürfte es wohl am Platze sein, einen kurzen Überblick über einige wichtige, ringförmig verkettete Verbindungen voranzuschicken.

Die einfachste aller geschlossenen Kohlenstoffverbindungen ist das Trimethylen von Freund, welches in seinen Derivaten von H. W. Perkin dargestellt worden ist. Bei der Einwirkung von Natrium und Aethylenbromid auf Acetessigsäureester[1]) erhielt dieser den Ester einer Acetyltrimethylencarbonsäure und hieraus das Acetyltrimethylen. — Bei der Anwendung von Natriummalonsäureester[2]) gewann Perkin die Trimethylendicarbonsäure, aus welcher es ihm jedoch nicht gelang, das freie Trimethylen zu erhalten.

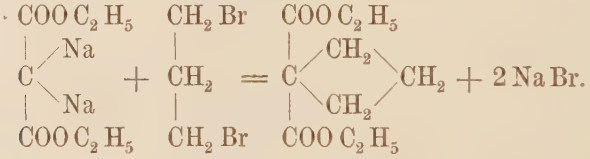
[1]) Ber. 16, 2136.
[2]) Ber. 18, 1734.

Conrad und Guthzeit[1]) gelangten aus Natriummalonsäureester und α-β-Dibrompropionsäureester zu einer Trimethylentricarbonsäure, welche auch Perkin[2]) erhielt durch längeres Erhitzen von Trimethylentetracarbonsäure, die er durch Einwirkung von Malonsäureester auf Dibrombernsteinsäureester gewonnen hatte, und zwar entsprechend folgendem Schema:



Beispiele viergliederiger Kohlenstoffringe bieten die Tetramethylenverbindungen, deren Synthese auch von Perkin herrührt.

Noch leichter wie das Äthylenbromid reagiert das Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureäther.[3]) Bei dieser Reaktion entsteht ein Tetramethylendicarbonsäureäther:



Beim Verseifen dieses Aethers erhält man die freie Dicarbonsäure, welche, wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, unter Kohlensäureabspaltung in die Tetramethylencarbonsäure zerfällt.

Dieselbe Ringbildung hat Perkin an dem Benzoylessigester nachgewiesen, wobei er zu einer Tetramethylencarbonsäure und

[1]) Ber. 17, 1185.
[2]) Ber. 17, 1652.
[3]) Ber. 16, 208 und 16, 1787.

schliesslich zu dem Benzoyltetramethylen $CH_2\begin{<}CH_2\\CH_2>CH(C_6H_5CO)$ gelangte.

Nach derselben Methode konnte Perkin nicht zu einem fünfgliedrigen Ring, einem Pentamethylenderivat, gelangen, da ein Tetramethylenbromid nicht bekannt war, weshalb er ein anderes Verfahren einzuschlagen gezwungen war, das ihn auch zum Ziel führte. — Durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester[1]) bei gewöhnlicher Temperatur entstand der Pentan-ω_2-ω_2-tetracarbonsäureäther, der durch Behandlung mit Natriumaethylat und demnächst mit Brom in den Äther der Pentamethylentetracarbonsäure übergeführt wurde. Dieser Äther lieferte beim Verseifen die freie Säure, welche dann beim Erhitzen zwei Moleküle abspaltet unter Bildung der Pentamethylendicarbonsäure:

$$\begin{array}{l}CH_2\\|\\CH_2\\|\\CH_2\end{array}\begin{<}\begin{array}{l}C(COOH)_2\\\\C(COOH)_2\end{array} = \begin{array}{l}CH_2\\|\\CH_2\\|\\CH_2\end{array}\begin{<}\begin{array}{l}CH.COOH\\|\\CH.COOH\end{array} + 2CO_2.$$

Alle angeführten Methoden deuten auf eine ringförmige Atomgruppierung hin. Zu Gunsten derselben spricht auch die den Olefinen gegenüber wesentlich geringere Neigung dieser Substanzen sich mit Brom, Wasserstoff oder Bromwasserstoff zu vereinigen. Brom wird nicht oder nur schwierig addiert; Wasserstoff wirkt gar nicht ein, eher verbinden sie sich mit Bromwasserstoff, aber auch relativ schwierig. Eine solche Addition kann der Theorie nach nur unter Sprengung des Ringes, d. h. Bildung einer Kette und Aufnahme zweier einwertigen Atome, vor sich gehen.

[1]) Ber. 18, 3247.

Bei weitem zahlreicher als die Gruppe der reinen Kohlenstoffringe und nach Struktur und Zusammensetzung von grösster Mannigfaltigkeit ist die der gemischten Atomringe, d. h. derjenigen ringförmigen Verbindungen, in deren Kernen ausser Kohlenstoff noch andere mehrwertige Elemente, wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel vorhanden sind. Sie sind z. B. offenbar im Bernsteinsäureanhydrid, im Succinimid, in dem Alloxan, ferner im Pyridin, Chinolin und noch vielen anderen organischen Substanzen anzunehmen.

An dieser Stelle mögen noch drei Verbindungen, in denen gleichfalls geschlossene Atomketten vorliegen, besonders Erwähnung finden, nämlich das Furfuran, Pyrrol und Thiophen.

Durch trockne Destillation von Schleimsäure[1]) entsteht Brenzschleimsäure, d. i. Furfuranmonocarbonsäure, welche durch Erhitzen mit Natronkalk in Furfuran übergeführt wird. Infolge der Einwirkung von Ammoniak gehen Schleimsäure und Brenzschleimsäure in Pyrrol über, und durch Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelbaryum endlich entsteht Thiophenmonocarbonsäure und daraus Thiophen.

Bemerkenswert erscheint die Bildung des Pyrrols bei der Destillation von Succinimid mit Zinkstaub als ein Beispiel dafür, dass ein Atomring mit nur einfachen Bindungen in einen durch doppelte Verkettungen ausgezeichneten Ringkomplex übergehen kann, in welchem durch Behandlung mit reducierenden Mitteln sich erst eine und dann auch die zweite Doppelbindung lösen lässt unter Bildung von Pyrrolin beziehungsweise Pyrrolidin.[2])

Zur Aufklärung der Konstitution der Pyrrol- und Furfuran-

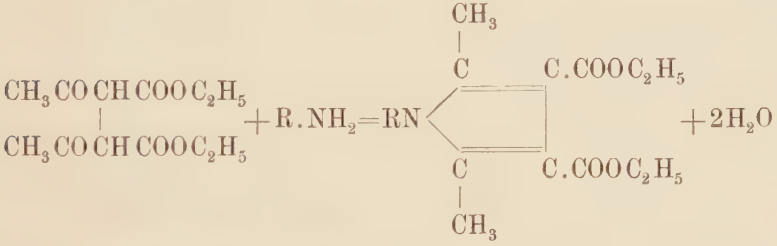
[1]) Ann. 116, 278.

[2]) Ber. 16, 1536; 18, 725, 2079.

verbindungen haben die synthetischen Arbeiten von Knorr wesentlich beigetragen.

Durch Behandlung von Acetessigester[1]) mit Ammoniak erhielt Knorr β-Imidobuttersäureester, welcher mit salpetriger Säure in Isonitroso-β-imidobuttersäureester übergeführt wird. Letzterer kondensiert sich durch Einwirkung von Zinkstaub in essigsaurer Lösung zu Dimethylpyrroldicarbonsäureester, aus dem durch Verseifen mit Kali das Dimethylpyrrol entsteht.

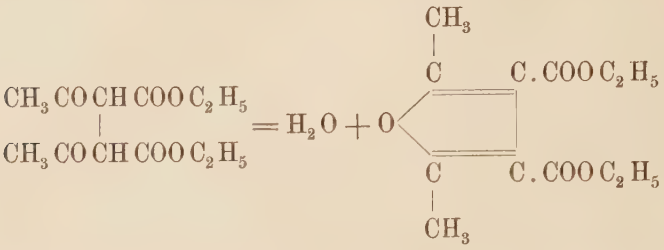
Ganz besonders leicht treten Pyrrolverbindungen auf bei der Kondensation des Diacetbernsteinsäureesters[2]) mit Ammoniak und primären Aminen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht und stets zu einem Dimethylpyrroldicarbonsäureester führt. Durch Verseifung entsteht aus diesem die betreffende Säure, aus welcher beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das entsprechende Pyrrolderivat resultiert.



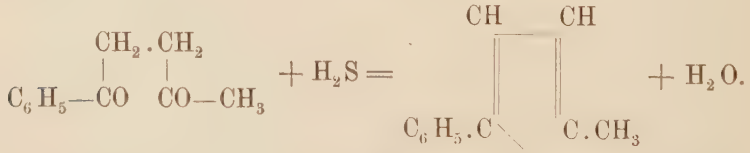
Zu den Furfuranverbindungen gelangte Knorr, wenn er Diacetbernsteinsäureester für sich auf 200° erhitzte oder denselben längere Zeit mit koncentrierter Salzsäure stehen oder schliesslich wasserentziehende Mittel darauf einwirken liess. Hierbei entstanden stets unter Alkohol- resp. Wasserabspaltung Ester einer Dimethylfurfurandicarbonsäure, welche leicht zum Dimethylfurfuran

[1]) Ber. 17, 1635.
[2]) Ber. 18, 299.

führte. Die Ringbildung, welche durch Vermittlung der beiden Ketongruppen des Acetylrestes erfolgt, erschliesst sich leicht aus folgender Gleichung:



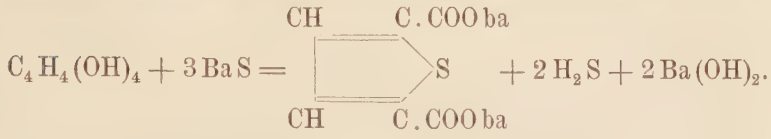
Ein weiteres Beispiel für einen fünfgliedrigen Ringkomplex ist das bereits erwähnte, neben vier Kohlenstoffatomen noch ein Schwefelatom enthaltende Tiophen, welches 1883 von V. Meyer entdeckt wurde. Dieser Forscher schloss aus den Eigenschaften und der Gleichartigkeit der Reaktionen dieses Körpers und seiner Derivate, dass zwischen seiner Struktur und derjenigen des Pyrrols und Furfurans Analogie herrschen müsse. Die Richtigkeit dieser Vermutung wurde bald von C. Paal[1]) bewiesen. Ebenderselbe erhielt bei der Einwirkung von Ammonik, Salzsäure oder Phosphorpentasulfid auf Acetophenonaceton drei verschiedene Kondensationsprodukte, nämlich Phenylmethylderivate des Pyrrols, Furfurans oder Thiophens. Die Bildung des letztgenannten Körpers, welche mit derjenigen der beiden anderen Derivate völlig analog ist, findet durch folgende Gleichung seine Erklärung:



C. Paal und J. Tafel gelangten auch zu einer Synthese

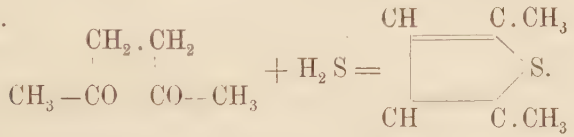
[1]) Ber. 27, 2759 und 18, 367.

des Thiophens durch Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelbaryum,[1]) welche die Ringschliessung folgendermafsen erklärt:



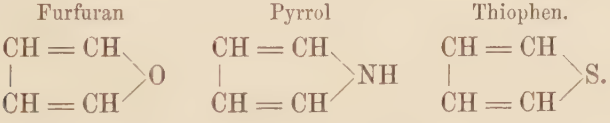
Aus dem Verhalten des Acetophenonacetons zog C. Paal den Schluss, dass alle Diketone, welche folgende Gruppe — $CO.CH_2.CH_2.CO$ — enthalten, analoge Reaktionen eingehen müssten. Infolge dessen liess Ebenderselbe sowohl Schwefelwasserstoff als auch Ammoniak auf Acetonylaceton[2]) einwirken und gewann in der That ein Dimethylthiophen bezw. Dimethylpyrrol, was sich aus folgenden Gleichungen ersehen lässt:

I.



II. $CH_3CO\,CH_2.CH_2\,CO\,CH_3 + NH_3 = C_4H_2(CH_3)_2.NH.$

Aus den verschiedenen oben angeführten Synthesen ergeben sich für das Furfuran, Pyrrol und Thiophen folgende Konstitutionsformeln:



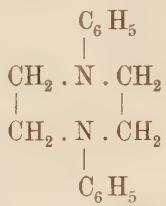
Eine Bestätigung erhalten diese Formeln noch durch die Fähigkeit der genannten Substanzen mit Brom oder Wasserstoff additionelle Verbindungen einzugehen.

Wie bereits im Vorhergehenden kurz angedeutet wurde, giebt es unter den unzähligen organischen Substanzen eine grosse Anzahl

[1]) Ber. 18, 456.
[2]) Ber. 18, 2251.

von Verbindungen, deren Struktur und Konstitution in der ringförmigen Gruppierung der Atome eine sinnreiche Erklärung finden. Eine Aufzählung aller dieser, sowohl reinen als auch gemischten Atomringe würde zu weit führen, weshalb dieser kurze Hinweis auf besagte Verbindungen genügen möge.

Im Jahre 1859 erhielt bekanntlich A. W. Hofmann durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Anilin zwei neue Basen, das Aethylenanilin und das Diaethylenanilin. Letztere Substanz, ein Diphenylpiperazin,[1]) muss als ein ringförmiges Gebilde von folgender Konstitution betrachtet werden:



Es schien nun von Interesse, analoge Ringschliessungen auf ihr Verhalten hin zu untersuchen, und angeregt durch Herrn Prof. Dr. O. Fischer studierte ich die analogen fünf-, sechs-, vielleicht auch siebengliedrigen Ringe, die man durch Einwirkung von Aldehyden auf Aethylenanilin, Aethylen-β-dinaphtyldiamin und Trimethylenanilin und von Trimethylenbromid auf Aethylenanilin gewinnen kann.

Die von mir gewonnenen experimentellen Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt.

[1]) Ber. 20, 268.

Experimenteller Teil.

Bei der Darstellung des Aethylenanilins habe ich mich an die von A. W. Hofmann[1]) angegebene und von H. Morley[2]) in näherer Ausführung später wiederholte Vorschrift gehalten.

Versetzt man eine verdünnte salzsaure Lösung von Aethylendiphenylamin mit einer Lösung von salpetrigsaurem Natrium, so entsteht das Aethylendiphenyldinitrosoamin. Reduciert man diesen Körper in der Kälte in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure, so lässt sich das Hydrazinderivat erhalten. — Zu diesem Zweck wird das Nitrosoderivat in absolutem Alkohol gelöst und nach und nach unter steter Abkühlung mit geringen Mengen Zinkstaub und concentrierter Salzsäure versetzt. Hierbei geht Alles in Lösung unter Verbreitung eines eigentümlichen, unangenehmen Geruches. Giebt eine Probe dieser Lösung mit Schwefelsäure und Phenol nicht mehr die Nitrosoreaktion, so ist die Reduktion als vollendet zu betrachten.

Man verdampft nun den Alkohol und versetzt den Rückstand mit verdünnter Natronlauge, wodurch das Zink ausgefällt wird. Sodann schüttelt man mit Aether aus und nach dem Verdampfen des letzteren hinterbleibt ein bald erstarrendes Öl. Durch Um-

---

[1]) Jahresber. f. die Fortschr. d. Ch. 1859, 388.

[2]) Ber. 12, 1793.

krystallisation mit verdünntem Alkohol schieden sich kleine Kryställchen aus, die den Schmelzpunkt 86°—87° zeigten. Dieselben reducierten Fehling'sche Lösung, gaben aber keine Nitrosoreaktion. Die Ausbeute an Aethylendiphenylhydrazin war leider eine so geringe, dass es nicht möglich war, eine Analyse von diesem interessanten Körper zu machen.

Einwirkung von Aldehyden auf Aethylenanilin.

Benzylidenaethylendiphenyldiamin.

Das Aethylenanilin kondensiert mit Aldehyden direkt nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l} CH_2NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2NHC_6H_5 \end{array} + R.CHO = \begin{array}{l} CH_2-N\begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown \end{array} \\ | \qquad\qquad CH.R \\ CH_2-N\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown C_6H_5 \end{array} \end{array} + H_2O.$$

Erhitzt man zu diesem Zwecke gleiche Moleküle Aethylenanilin und Benzaldehyd zum Sieden, so scheidet sich Wasser ab und eine feste Masse bleibt zurück. Versetzt man den Rückstand mit Äther, so nimmt dieser einen grossen Teil desselben auf, während ein weisser Körper ungelöst bleibt, der bei einer Temperatur von 137° schmilzt.

Zur Reinigung der Substanz kann man auch in der Weise verfahren, dass man den überschüssigen Benzaldehyd im Reaktionsprodukt mit Wasserdampf abbläst und die zurückbleibende Substanz aus Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise erhält man sehr schöne weisse Nadeln, die bei 136° bis 137° schmelzen und unzersetzt zu destillieren scheinen.

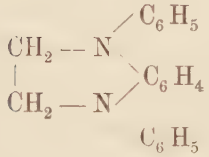
Die Analyse dieser Nadeln ergab folgende Resultate:

I. 0,1976 *gr* Substanz gaben 0,6072 *gr* CO_2 und 0,1224 *gr* H_2O.

II. 0,1764 *gr* Substanz lieferten 15 *cc* Stickstoff bei 15° und 737 *mm* Barometerstand.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2$:			Gefunden:
C_{21}	252	84,00	83,83
H_{20}	20	6,67	6,90
N_2	28	9,33	9,54.

Isopropylbenzylidenaethylenanilin.



Dieser Körper wird erhalten durch Erwärmen gleicher Moleküle Aethylenanilin und Cuminol auf dem Wasserbade. Die geschmolzene Masse wird, nachdem alles gebildete Wasser verdrängt ist, allmählich syrupartig und nach längerem Stehen fest. Dieses Produkt löst sich in gewöhnlichem Alkohol, aus welchem sich sodann grosse, weisse, seidenglänzende Nadeln abscheiden, denen aber noch etwas Cuminol anhaftet. Durch nochmaliges Umkrystallisieren wird der Körper vollständig rein erhalten und zeigt dann einen Schmelzpunkt, der zwischen 124° und 125° liegt. Die Nadeln lösen sich leicht in absolutem Alkohol und Äther, schwer dagegen in verdünntem Alkohol und gar nicht in Wasser.

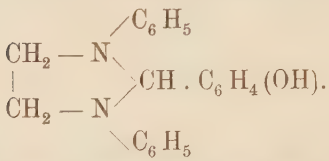
Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2708 *gr* angewandter Substanz lieferten
0,8370 *gr* CO_2, mithin 0,2283 *gr* C = 84,19 % und
0,1900 *gr* H_2O, mithin 0,0211 *gr* H = 7,79 %.

II. Aus 0,3286 *gr* Substanz wurden 23,5 *cc* Stickstoff bei 15° und 749 *mm* erhalten, also 8,26 % N.

Berechnet für $C_{24}H_{26}N_2$:			Gefunden:
C_{24}	288	84,21	84,19
H_{26}	26	7,60	7,79
N_2	28	8,19	8,26.

o-Oxybenzylidenaethylenanilin.



Durch Erhitzen von gleichen Molekülen Aethylenanilin und Salicylaldehyd im Ölbad auf 110° erhält man eine braune geschmolzene Masse, welche nach und nach erstarrt. Den erhaltenen Kuchen löst man in absolutem Alkohol, aus welcher Lösung sich allmählich gelb gefärbte Nädelchen ausscheiden, die aber noch unrein sind. Um sie zu reinigen und von dem anhaftenden Harze frei zu machen, trägt man die Nädelchen auf einen Thonteller auf, von welchem die harzigen Bestandteile zum grössten Teil aufgenommen werden. Ist die Substanz vollständig trocken, so löst man sie in einer Mischung von gleichen Teilen absoluten Alkohols und von Ligroïn, aus welcher sie sich in immer noch schwach gelb gefärbten Nadeln ausscheidet. Durch nochmalige Umkrystallisation aus einem gleichen Lösungsmittel wird der Körper vollständig rein erhalten in blendend weissen, seidenglänzenden Nadelbüscheln, deren Schmelzpunkt bei 116° liegt. Die Substanz ist leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther, weniger leicht in Benzol, sehr schwer dagegen in Ligroïn, weshalb bei der Umkrystallisation eine Mischung des letzteren mit absolutem Alkohol angewandt wurde.

Bei der Umkrystallisation darf man nur ganz trockne Agentien anwenden, da sich sonst die Substanz bei Gegenwart von nur

wenig Wasser sehr leicht in ihre ursprünglichen Komponenten zerlegt.

Die beschriebene Substanz ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

I. Aus 0,1200 *gr* Substanz wurden erhalten

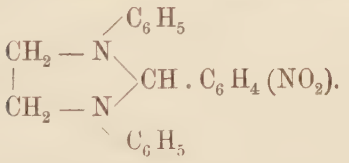
0,3510 *gr* CO_2, mithin 0,0960 *gr* C = 80,00 % und

0,0718 *gr* H_2O, mithin 0,0079 *gr* H = 6,58 %.

II. 0,1550 *gr* des Körpers lieferten 12,5 *cc* Stickstoff bei 13° und 727 *mm*, also 9,10 % N.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O$:			Gefunden:
C_{21}	252	79,75	80,00
H_{20}	20	6,33	6,58
N_2	28	8,86	9,10
O	16	5,06	—

p-Nitrobenzylidenaethylendiphenyldiamin.



In einem Porzellanschälchen wurde ein Molekül Aethylenanilin mit der entsprechenden Menge p-Nitrobenzaldehyd bis zum gelinden Sieden erhitzt. Es bildete sich eine schöne, rot gefärbte Masse, die rasch erstarrte und sogleich krystallinischen Charakter zeigte. Dieser Körper wurde in Ligroïn gelöst, aus welchem sich ganz bald zu kleinen Büscheln gruppierte Aggregate ausschieden, die citronengelb gefärbt waren, und deren Schmelzpunkt bei 143° und 144° lag. — Ein Teil des Reaktionsproduktes war in Benzol aufgenommen und über Nacht sich selbst überlassen worden. Andern Tags hatten sich aus dieser Lösung grosse, blutrot ge-

färbte Krystalle ausgeschieden, die nach dem Trocknen ebendenselben Schmelzpunkt zeigten, als wie die oben erwähnte citronengelbe Substanz. Nach längerem Stehen an der Luft oder nur gelindem Erwärmen verloren die Krystalle ihre rote Farbe und nahmen die gelbe an. Aus dieser Wahrnehmung konnte man schliessen, dass das Benzol in dem p-Nitrobenzylidenaethylendiphenyldiamin als Krystallbenzol enthalten sein müsse, welche Annahme dadurch ihre Bestätigung fand, dass sich aus der Lösung einer Probe der gelben Substanz in ganz wenig Benzol beim Erkalten ebensolche blutrote Krystalle absetzten.

Die beiden erhaltenen Substanzen sind unlöslich in Wasser und verdünntem Alkohol, nur wenig löslich in absolutem Alkohol, leichter in Aether und Ligroïn und am besten in Benzol.

Die Elementaranalyse ergab für die gelbe Substanz folgendes Resultat:

I. 0,2370 *gr* Substanz lieferten

0,6355 *gr* CO_2, also 0,1733 *gr* C = 73,12 % und

0,1231 *gr* H_2O, also 0,0133 *gr* H = 5,70 %.

II. 0,2000 *gr* gaben bei 16° und 748 *mm* Barometerhöhe 21,5 *cc* Stickstoff oder 12,33 %.

Berechnet für $C_{21}H_{19}N_3O_2$:			Gefunden:
C_{21}	252	73,05	73,12
H_{19}	19	5,50	5,70
N_3	42	12,18	12,33
O_2	32	9,27	—

Bei der Analyse der roten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten:

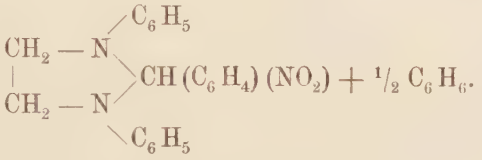
I. 0,3981 *gr* dieser Substanz schieden ab

1,0948 *gr* CO_2, mithin 0,2986 *gr* C = 75,01 % und

0,2122 *gr* H_2O, mithin 0,0236 *gr* H = 5,93 %.

II. 0,4730 *gr* Substanz hatten bei 15° und 733 *mm* 47 *cc* Stickstoff, also 11,23 % abgegeben.

Aus der gefundenen Anzahl der Prozente von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, welche Zahlen sich wesentlich von den theoretischen unterscheiden, lässt sich berechnen, dass die zweite Modifikation des p-Nitrobenzylidenaethylenanilins sich mit einem halben Molekül Benzol vereinigt hat. Diese Substanz besässe demnach folgende Konstitution:

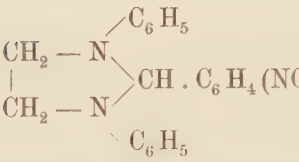


$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad / C_6H_5 \\ CH_2 - N \\ | \qquad\qquad\quad \rangle CH(C_6H_4)(NO_2) + {}^1/_2\, C_6H_6. \\ CH_2 - N \\ \qquad\qquad\quad \backslash C_6H_5 \end{array}$$

Elementaranalyse.

Theorie für $C_{24}H_{22}N_3O_2$:			Versuch:
C_{24}	288	75,00	75,01
H_{22}	22	5,73	5,93
N_3	42	10,95	11,23
O_2	32	8,33	—

m-Nitrobenzylidenaethylenanilin.



$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad / C_6H_5 \\ CH_2 - N \\ | \qquad\qquad\quad \rangle CH \,.\, C_6H_4(NO_2). \\ CH_2 - N \\ \qquad\qquad\quad \backslash C_6H_5 \end{array}$$

Durch längere Einwirkung von m-Nitrobenzaldehyd auf das gleiche Molekül Aethylenanilin bei der Siedetemperatur des Wassers vereinigen sich beide Substanzen unter Abspaltung von Wasser und bilden alsdann eine rot gefärbte, harzartige Masse, welche nach längerem Stehen in der Kälte fest wird. Um aus diesem Produkt das m-Nitrobenzylidenaethylenanilin rein zu gewinnen,

löst man dasselbe in absolutem Alkohol, aus welchem sich beim Erkalten ganz rasch büschelförmig gruppierte, gelbe Nadeln abscheiden. Diese erhält man durch nochmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol rein. Die Substanz zeigt dann den Schmelzpunkt 118°.

In Wasser ist der erhaltene Körper ganz unlöslich; schwer löst sich derselbe in verdünntem Alkohol, leichter jedoch in absolutem Alkohol und Äther; am leichtesten wird er von Benzol aufgenommen.

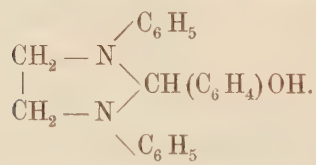
Elementaranalyse.

I. 0,2515 *gr* Substanz ergaben
0,6760 *gr* CO_2, mithin 0,1844 *gr* C = 73,32 % und
0,1285 *gr* H_2O, mithin 0,0143 *gr* H = 5,68 %.

II. 0,2463 *gr* des Körpers lieferten bei 12° und 749 *mm* Druck 26 *cc* Stickstoff oder 12,34 %.

Berechnet für $C_{21}H_{19}N_3O_2$:			Gefunden:
C_{21}	252	73,05	73,32
H_{19}	19	5,50	5,68
N_3	42	12,18	12,34
O_2	32	9,27	—

p-Oxymethylbenzylidenaethylenanilin.



Bringt man Anisaldehyd mit dem gleichen Molekül Aethylenanilin zusammen und erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade, so kondensieren sich diese Körper unter Wasserabspaltung. Nach mehrstündigem Stehen erstarrt die rückständige, geschmolzene

Masse. Kocht man dieselbe mit absolutem Alkohol, so wird von der Substanz nur wenig gelöst, dagegen wird der vom Anisaldehyd herrührende gelbe Farbstoff von demselben fast vollständig aufgenommen, während der Rückstand weiss erscheint. Zur Umkrystallisation desselben wendet man am besten ein Gemisch von Alkohol und Benzol an, aus welchem sich dann farblose Prismen ausscheiden, die bei 164° schmelzen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, dagegen wird sie leicht von Benzol und Äther aufgenommen.

Elementaranalyse.

I. 0,4315 *gr* Substanz ergaben

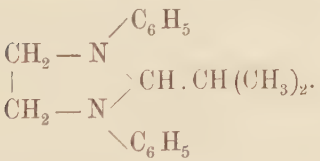
1,2700 *gr* CO_2, mithin 0,3460 *gr* C = 80,18 % und

0,2670 *gr* H_2O, mithin 0,0297 *gr* H = 6,88 %.

II. Aus 0,3005 *gr* des Körpers wurden bei 22° und 734 *mm* Barometerdruck 24 *cc* Stickstoff oder 8,72 % gewonnen.

Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2O$:			Gefunden:
C_{22}	264	80,00	80,18
H_{22}	22	6,67	6,88
N_2	28	8,48	8,72
O	16	4,85	—

Aethylenanilin und Isobutylaldehyd.



Gleiche Moleküle Aethylenanilin und Isobutylaldehyd auf dem Wasserbad erhitzt wirken sofort auf einander ein, wobei man ein bald erstarrendes Produkt erhält. Mit Wasser gekocht schmilzt die erhaltene Substanz, wobei sich jedoch nur geringe

Mengen derselben lösen und beim Erkalten sich als dünne, weisse Blättchen wieder ausscheiden. Behandelt man das Reaktionsprodukt mit absolutem Alkohol, so löst es sich ziemlich leicht in demselben und nach kurzer Frist schiessen grosse, farblose Nadeln aus. Nach abermaliger Umkrystallisation aus Alkohol bekommt man die Substanz völlig rein mit bei 95° liegendem Schmelzpunkt.

Sehr leicht löslich ist die Substanz in Benzol, Ligroïn und Äther.

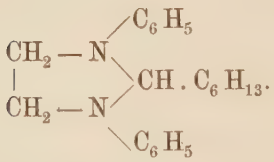
Elementaranalyse.

I. 0,2432 *gr* Substanz ergaben
0,7220 *gr* CO_2, mithin 0,1969 *gr* C = 80,97 % C und
0,1953 *gr* H_2O, mithin 0,0217 *gr* H = 8,52 %.

II. 0,2300 *gr* des Körpers lieferten bei 15° und 751 *mm* Luftdruck 20,5 *cc* Stickstoff oder 10,74 %.

Berechnet für $C_{18}H_{22}N_2$:			Gefunden:
C_{18}	216	81,20	80,97
H_{22}	22	8,27	8,52
N_2	28	10,53	10,74.

Aethylenanilin und Oenanthol.



Durch Einwirkung von Oenanthol auf Aethylenanilin in der Wärme erhält man neben dem sich bildenden Wasser eine leicht flüssige, bald erstarrende Masse. In heissem Wasser löst sich der Körper spärlich, in verdünntem Alkohol ist er etwas leichter löslich; am besten wird er jedoch von absolutem Alkohol auf-

genommen, aus welchem er in langen, glänzenden Nadeln auskrystallisiert.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol war der penetrante Geruch, vom Oenanthol herrührend, verschwunden und die Substanz erschien rein mit dem Schmelzpunkt 79°.

In Äther ist dieser Körper auch löslich, jedoch gar nicht in Benzol und Ligroïn.

Analyse.

I. 0,1957 *gr* des Körpers lieferten

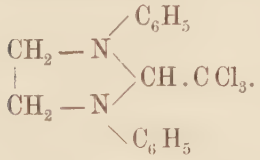
0,5856 *gr* CO_2, also 0,1597 *gr* C = 81,63 % und

0,1665 *gr* H_2O, also 0,0185 *gr* H = 9,46 %.

II. Aus 0,1783 *gr* wurden bei 18° und 753 *mm* Barometerstand 14,5 *cc* Stickstoff oder 9,30 % erhalten.

Berechnet für $C_{21}H_{28}N_2$:			Gefunden:
C_{21}	252	81,82	81,63
H_{28}	28	9,09	9,46
N_2	28	9,09	9,30.

Aethylenanilin und Chloral.



Zur Kondensation von Aethylenanilin mit Chloral wurden gleiche Moleküle dieser Körper zwei bis drei Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Man erhielt eine dunkelbraune, syrupöse Masse, welche nach mehreren Tagen an einem kühlen Orte zu einem halbfesten Produkte erstarrte. Dieses wurde mit Wasser ausgekocht, wobei ein unlöslicher Rückstand verblieb, und aus

der abfiltrierten Lösung schieden sich nach längerem Stehen weisse, seidenglänzende, haarförmige Krystalle aus, welche bei 232° unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz löst sich ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

Chlorbestimmung.

Aus 0,2150 *gr* Substanz wurden 0,2720 *gr* Chlorsilber erhalten, also 0,0673 *gr* Cl oder 31,30 %.

Alle angeführten durch Kondensation von Aethylenanilin mit Aldehyden entstandenen fünfgliedrigen Ringe zeigen die interessante Thatsache, dass sie nur wenig beständig sind, indem diese Substanzen mit grosser Leichtigkeit durch Säuren, zuweilen schon durch blosses Erhitzen mit Wasser wiederum in ihre Komponenten zerfallen. Diese Körper verhalten sich also wie Benzylidenbasen.

Bei der Darstellung von Aethylen-β-dinaphtyldiamin, des bis dahin noch unbekannten Ausgangsmaterials für die nachbeschriebenen Versuche, habe ich mich nach den für das entsprechende α-Derivat gegebenen Vorschriften gerichtet.

Aethylen-β-dinaphtyldiamin.

$C_2H_4(NHC_{10}H_7)_2$.

In einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler erhitzt man 100 *gr* β-Naphtylamin mit 30 *gr* Aethylenbromid unter Zusatz von etwa 60 *gr* Benzol circa drei bis vier Stunden lang auf dem Wasserbad, nach welcher Zeit gewöhnlich die Reaktion vollendet ist. Sie verläuft nach der folgenden Gleichung;

$$4\,C_{10}H_7NH_2 + C_2H_4Br_2 = 2\,C_{10}H_7NH_2.HBr + \begin{matrix} CH_2NHC_{10}H_7. \\ | \\ CH_2NHC_{10}H_7. \end{matrix}$$

Nach Abdestillation des Benzols übergiesst man die zurückbleibende Masse mit kochendem Wasser, um das Aethylen-β-dinaphtyldiamin von dem gebildeten bromwasserstoffsauren β-Naphtylamin und dem etwa nicht angegriffenen β-Naphtylamin zu trennen. Die Operation wiederholt man so lange, bis sich in dem Filtrat keine Substanz mehr ausscheidet, was nach sechs- bis achtmaligem Auskochen mit destilliertem Wasser der Fall sein wird. Löst man den getrockneten Rückstand in Alkohol, so scheiden sich schöne, perlmutterglänzende Blättchen aus, welche nach nochmaliger Umkrystallisation rein sind und dann bei 143° bis 144° schmelzen.

Mehrere mit dieser Substanz ausgeführte Analysen entsprachen nicht den theoretischen Ergebnissen.

Elementaranalysen.

I. 0,1675 *gr* Substanz lieferten 0,5062 *gr* CO_2 und 0,1080 *gr* H_2O, also 82,38 % C und 7,1 % H.

II. 0,1860 *gr* ergaben 0,5582 *gr* CO_2 und 0,1209 *gr* H_2O, also 82,10 % C und 7,2 % H.

III. 0,1938 *gr* bildeten 0,5880 *gr* CO_2 und 0,1240 *gr* H_2O, also 82,27 % C und 7,1 % H.

IV. Eine Stickstoffbestimmung ergab aus 0,1730 *gr* Substanz bei 738 *mm* und 16° 13,5 *cc* N, also 8,8 %.

Da diese Resultate sich mit den theoretischen (C = 84,61 %. H = 6,41 %. N = 8,98 %) in keiner Weise deckten, so musste man annehmen, dass die erhaltene Substanz Krystallalkohol aufgenommen haben müsse. In der That erhält man mit den oben gefundenen genügend übereinstimmende Resultate, wenn man annimmt, dass die betreffende Substanz sich mit einem halben Molekül Alkohol verbunden habe.

Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2 + {}^1/_2 C_2H_6O = C_{23}H_{23}N_2O_{1/2}$:			Gefunden:			
			I	II	III	IV
C_{23}	276	82,39	82,38	82,10	82,27	—
H_{23}	23	6,86	7,10	7,20	7,10	—
N_2	28	8,36	—	—	—	8,84
$O_{1/2}$	8	2,39	—	—	—	—

Ein Beweis dafür, dass die Substanz wirklich mit Alkohol krystallisiert, ergab sich aus dem Umstande, dass dieselbe nach dem Schmelzen eine steife, syrupartige Konsistenz annahm und so bald nicht wieder erstarrte, was jedoch sofort eintrat, wenn man die geschmolzene Masse mit etwas Alkohol erwärmte. Dieses auf solche Weise regenerierte Produkt zeigte wieder den oben angegebenen Schmelzpunkt.

Zur Verdrängung des Alkohols wurde die Substanz acht Stunden lang bei einer Temperatur von 120° erhitzt. Die Analyse dieses getrockneten Produkts ergab Resultate, welche den theoretischen zwar viel näher liegen, jedoch durchaus noch nicht als befriedigend angesehen werden konnten. Eine mit der geschmolzenen Masse ausgeführte Analyse lieferte die ersten mit der Theorie übereinstimmenden Zahlen.

Hiernach wurden gefunden aus 0,1390 *gr* Substanz 0,4300 *gr* CO_2 und 0,0870 *gr* H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2$:			Gefunden:
C_{22}	264	84,61	84,40
H_{20}	20	6,41	6,95.

Da es auf die angegebene Weise nicht gelingen wollte, das Aethylen-β-dinaphtyldiamin vollständig frei von anderen Beimengungen zu erhalten, so wurde das durch kochendes Wasser von den anderen Bestandteilen befreite Ausgangsprodukt aus

reinem Benzol umkrystallisiert, wobei weisse, silberglänzende Blättchen erzielt wurden, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 143° lag. Nachdem diese Substanz vollständig getrocknet war, wurde sie analysiert und nun erhielt man Werte, die man als mit der Theorie übereinstimmend gelten lassen konnte.

Elementaranalyse.

I. 0,1217 *gr* Substanz ergaben 0,3765 *gr* CO_2 und 0,0740 *gr* H_2O, also 84,45 % C und 6,7 % H.

II. 0,2075 *gr* lieferten bei 743 *mm* Barometerhöhe und 20° 17 *cc* Stickstoff, also 9,15 % N.

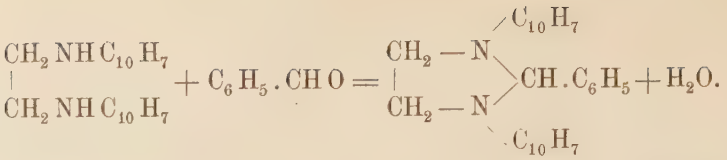
	Theorie: $C_{22}\,H_{20}\,N_2$		Versuch:
C_{22}	264	84,61	84,45
H_{20}	20	6,41	6,70
N_2	28	8,98	9,15.

Das Aethylen-β-dinaphtyldiamin löst sich nicht in Wasser, ist nur spärlich löslich in verdünntem Alkohol, leichter in absolutem Weingeist, und ziemlich leicht wird dasselbe von Benzol aufgenommen.

Einwirkung einiger Aldehyde auf Aethylen-β-dinaphtyldiamin.

Aethylen-β-dinaphtyldiamin und Benzaldehyd.

Benzaldehyd mit dem gleichen Molekül Aethylen-β-dinaphtyldiamin zum gelinden Sieden erhitzt, kondensiert sich mit demselben unter Ausscheidung von Wasser, entsprechend der folgenden Gleichung:



Beim Erkalten erstarrt die geschmolzene Masse, aus welcher man durch Umkrystallisation mit Alkohol feine, weisse Nädelchen erhält, deren Schmelzpunkt bei 208° liegt.

In Wasser löst sich der Körper nicht, während er von Benzol und Äther ziemlich leicht aufgenommen wird.

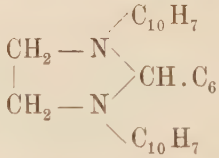
Elementaranalyse.

I. 0,1580 *gr* Substanz ergaben 0,5040 *gr* CO_2 und 0,0913 *gr* H_2O, mithin 86,90 % C und 6,35 % H.

II. Aus 0,1050 *gr* Substanz wurden bei 23° und 745 *mm* Barometerstand 6,9 *cc* Stickstoff oder 7,25 % erhalten.

Berechnet für $C_{29}H_{24}N_2$:			Gefunden:
C_{29}	348	87,00	86,90
H_{24}	24	6,00	6,35
N_2	28	7,00	7,25.

Aethylen-β-dinaphtyldiamin und p-Nitrobenzaldehyd.



Durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Aethylen-β-dinaphtyldiamin und p-Nitrobenzaldehyd erhält man neben Wasser beim Erstarren ein schön rot gefärbtes Reaktionsprodukt, aus welchem man nach zweimaliger Umkrystallisation aus gewöhnlichem Weingeist prachtvolle, rote Prismen erzielt, die bei einer Temperatur von 187° bis 188° schmelzen. Dieselben zeigten

keine Löslichkeit in Wasser, eine ziemlich leichte dagegen in absolutem Alkohol, Äther und Benzol.

Elementaranalyse.

I. 0,1120 *gr* des Körpers lieferten:
0,3205 *gr* CO_2 und 0,0565 *gr* H_2O oder 78,20 % C und 5,65 % H.

II. Aus 0,1330 *gr* Substanz wurden bei 23° und 744 *mm* Barometerstand 11,8 *cc* Stickstoff oder 9,80 % erhalten.

Berechnet für $C_{29}H_{23}N_3O_2$:			Gefunden:
C_{29}	348	78,2	78,20
H_{23}	23	5,2	5,65
N_3	42	9,4	9,80
O_2	32	7,2	—

Diese aus Aethylen-β-dinaphtyldiamin durch Einwirkung von Aldehyden gewonnenen Kondensationsprodukte zeigen ebenso wie die analogen aus Aethylenanilin und Aldehyden entstandenen Substanzen die Unfähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden, da sie auch wie die letzteren schon bei schwachem Erwärmen mit verdünnten Säuren in ihre Komponenten gespalten werden.

Einwirkung von Aldehyden auf Trimethylenanilin.

Das für die nachbeschriebenen Versuche angewandte Trimethylenanilin gewann ich nach der von A. Hanssen ausgeführten Methode.[1])

Trimethylenanilin und Benzaldehyd.

Zur Kondensation von Trimethylenanilin mit Benzaldehyd erhitzt man diese Substanzen so lange im Ölbad auf 110°,

[1]) Ber. 20, 781.

bis das sich reichlich entwickelnde Wasser völlig verjagt ist. Es resultiert dabei eine dunkelbraune zähe Masse, die nur schwierig erstarrt. Löst man dieselbe in einem Gemisch von absolutem Alkohol und ganz reinem Benzol, so scheiden sich allmählich aus der Lösung gelblich gefärbte Krystallaggregate aus, die aus lauter kleinen Nädelchen zusammengesetzt sind. Durch mehrmalige Umkrystallisation aus demselben Lösungsmittel erhält man schliesslich eine rein weisse Substanz, die bei 116° bis 118° schmilzt.

Man kann auch in der Weise verfahren, dass man gleiche Moleküle von Trimethylenanilin und Benzaldehyd mit dem drei- bis vierfachen Gewicht von absolutem Alkohol längere Zeit hindurch auf dem Wasserbade erhitzt. Das sich bildende Wasser wird von dem Weingeist aufgenommen. Am Boden des Gefässes scheidet sich eine nur ganz langsam erstarrende Masse ab, während sich der Alkohol darüber schichtet. Nach dem Abgiessen desselben bringt man die Krystallmasse auf ein Filter und wäscht sie mit kaltem absoluten Alkohol aus, wodurch die noch anhaftenden harzigen Bestandteile fast vollständig entfernt werden. Zur Umkrystallisation nimmt man am besten, wie schon oben angegeben, ein Gemisch von Alkohol und Benzol.

Die Kondensation erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2\,NH\,C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2\,NH\,C_6H_5 \end{array} + C_6H_5.CHO = \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 - N \end{array} \begin{array}{l} C_6H_5 \\ / \\ CH.C_6H_5 \\ \backslash \\ C_6H_5 \end{array} + H_2O.$$

Diese Substanz ist unlöslich in Wasser, schwierig löslich in absolutem Alkohol und Äther, bedeutend leichter in Benzol.

Sie destilliert ohne Zersetzung, erstarrt aber nur allmählich wieder.

Elementaranalyse.

I. 0,1876 *gr* des Körpers gaben:

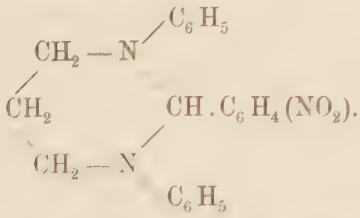
0,5775 *gr* CO_2, mithin 0,1575 *gr* C = 83,95 %, und

0,1197 *gr* H_2O, mithin 0,0133 *gr* H = 7,22 %.

II. Aus 0,2575 *gr* Substanz wurden bei 742 *mm* Barometerhöhe und 14° 21 *cc* Stickstoff, also 9,25 % gefunden.

Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2$:			Gefunden:
C_{22}	264	84,08	83,95
H_{22}	22	7,01	7,22
N_2	28	8,91	9,25.

Trimethylenanilin und m-Nitrobenzaldehyd.



Durch Erwärmen gleicher Moleküle Trimethylenanilin und m-Nitrobenzaldehyd condensieren beide Substanzen unter Wasseraustritt. Das halbfeste Reaktionsprodukt wird mit Eisessig aufgenommen und sodann diese Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich nach und nach eine gelb gefärbte Substanz ausscheidet. Diese wird abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen, um den ausgefällten m-Nitrobenzaldehyd zu lösen. Der Rückstand wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei man orange gefärbte Nädelchen erhält, die bei 87°—88° schmelzen.

Elementaranalyse.

I. 0,2020 *gr* Substanz geben:

0,5434 *gr* CO_2, mithin 0,1482 *gr* C = 73,40 %, und

0,1116 *gr* H_2O, mithin 0,0124 *gr* H = 6,15 %.

II. Aus 0,2300 *gr* Substanz wurden bei 17° und 736 *mm* 24,6 *cc* Stickstoff erhalten, also 12,01 %.

Berechnet für $C_{22}H_{21}N_3O_2$:			Gefunden:
C_{22}	264	73,54	73,40
H_{21}	21	5,85	6,15
N_3	42	11,70	12,01
O_2	32	8,91	—

Diese zuletzt angeführten Derivate des Trimethylens zeigen, obgleich sie sechsgliedrige Atomringe bilden, eine ebenso geringe Beständigkeit gegen verdünnte Säuren wie die entsprechenden fünfgliedrigen Analoga. Selbst schon durch längeres Stehen an der Luft fallen diese Körper einer allmählichen Zersetzung in ihre Komponenten anheim.

Einwirkung von Trimethylenbromid auf Aethylenanilin.

Zwei Moleküle Aethylenanilin werden mit einem Molekül Trimethylenbromid unter Zusatz von etwa dem doppelten Gewicht absoluten Alkohols längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Wenn Alles in Lösung gegangen ist, so erhält man eine rot gefärbte Flüssigkeit, welche bald ziem-

lich heftig zu sieden beginnt und sich immer dunkler färbt. Nach etwa anderthalb bis zwei Stunden lässt das Sieden allmählich nach, und man hat alsdann eine ganz dunkelviolette Flüssigkeit, was man als Kriterium für die Beendigung der Reaktion betrachten kann. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich schöne, weisse Krystalle aus, welche nach einmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Weingeist oder einem Gemisch des letzteren mit wenig Benzol vollständig rein sind und dann den Schmelzpunkt 136° zeigen. In der von den Krystallen abfiltrierten Flüssigkeit befindet sich das gleichzeitig gebildete bromwasserstoffsaure Aethylenanilin, welches sich auch später ausscheidet.

Die Reaktion, nach welcher die Bildung der neuen Base vor sich geht, verläuft nach der folgenden Gleichung:

$$2\,C_2H_4(NHC_6H_5)_2 + C_3H_6Br_2 = C_5H_{10}(N.C_6H_5)_2 + C_2H_4(NHC_6H_5)_2.2\,HBr.$$

Diese Base ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol; etwas leichter in Äther und sehr leicht in Benzol. Von Alkalien wird die Substanz nicht angegriffen; bei Anwendung von verdünnten Säuren jedoch geht sie sofort in Lösung.

Die Elementaranalyse ergab für die empirische Formel der Substanz $C_{17}H_{20}N_2$ folgende Ergebnisse:

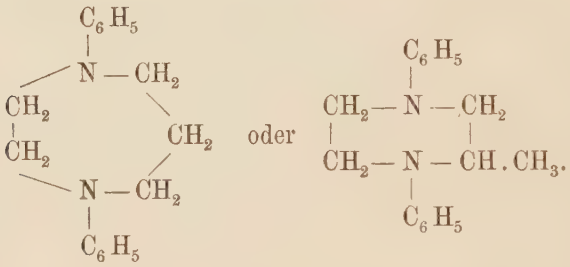
I. 0,0850 *gr* gaben:
0,2480 *gr* CO_2, mithin 0,0676 *gr* C = 80,53 %, und
0,0630 *gr* H_2O, mithin 0,0070 *gr* H = 8,23 %.

II. 0,1955 *gr* lieferten:
0,6010 *gr* CO_2, mithin 0,1639 *gr* C = 80,77 %, und
0,1446 *gr* H_2O, mithin 0,0160 *gr* H = 8,19 %.

III. 0,1285 *gr* bildeten bei 15° und 749 *mm* Luftdruck 12,6 *cc* Stickstoff, also 11,31 %.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2$:		Gefunden:		
			I	II	III
C_{17}	204	80,95	80,53	80,77	—
H_{20}	20	7,94	8,23	8,19	—
N_2	28	11,11	—	—	11,31.

Was nun die Konstitution des Körpers anbetrifft, so konnte noch nicht ermittelt werden, ob derselbe einen siebengliedrigen Ring, aus zwei Stickstoffatomen und fünf Methylengruppen bestehend, oder einen sechsgliedrigen, der neben zwei Stickstoffatomen, drei Methylengruppen und eine Aethylidengruppe enthält, wobei allerdings eine Umlagerung in Molekül stattgefunden haben müsste, darstellt. Der Substanz können demnach folgende Formeln zukommen:



Weiter dahin gerichtete Untersuchungen müssen nun noch lehren, welche der beiden Formeln der Konstitution der genannten Base entspricht, und ob dieselbe als ein Trimethylenaethylenanilin beziehungsweise Penta-methylenanilin oder ein Trimethylenaethylidenanilin aufzufassen ist.

Die Base vermag sowohl mit mineralischen als auch organischen Säuren Salze zu bilden, von denen einige hier erwähnt werden mögen.

Das salzsaure Salz $C_{17}H_{20}N_2.2HCl$ wird am besten gewonnen durch Auflösen der Base in alkoholischer Salzsäure und

Ausfällung mit absolutem Äther. Man erhält so eine weisse Substanz, die bei 187° bis 188° unter Zersetzung schmilzt. In Wasser ist dieselbe nur wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol.

Das Platindoppelsalz $(C_{17}H_{20}N_2.2HCl).PtCl_4$ erhält man am besten durch Zusatz von Platinchlorid zu einer schwach erwärmten Lösung der Base. Nach und nach scheiden sich schöne, orangefarbene Kryställchen aus, die bei 222° schmelzen. Dieses Präparat wird schon leicht durch Erhitzen mit Alkohol teilweise reduciert

Analyse.

Aus 0,3111 *gr* Substanz wurden 0,0901 *gr* Pt erhalten.

Berechnet: 0,0907 *gr* Pt oder 29,17 %.

Gefunden: 0,0901 *gr* Pt oder 28,96 %.

Das schwefelsaure Salz $C_{17}H_{20}N_2.H_2SO_4$ wird so dargestellt, dass man die Base in Alkohol suspendiert, die entsprechende Menge Schwefelsäure zusetzt und erhitzt. Aus der Lösung fällt man das schwefelsaure Salz mit Äther aus. Dasselbe bildet weisse Nädelchen, die bei 184° schmelzen, wobei sie sich sehr stark aufblähen und zersetzen. In Wasser ist das Salz nur wenig löslich, ziemlich leicht jedoch in Alkohol.

Analyse.

Aus 0,3402 *gr* Substanz wurden 0,2238 *gr* $BaSO_4$ gefunden.

Berechnet: 0,2264 *gr* $BaSO_4$, also 9,14 % S.

Gefunden: 0,2238 *gr* $BaSO_4$, also 0,0307 S oder 9,02 %.

Das pikrinsaure Salz $C_{17}H_{20}N_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$ bereitet man derart, dass man zu einer heissen alkoholischen Lösung der Base eine ebensolche von Pikrinsäure zusetzt. Aus der Lösung scheiden sich prachtvolle rote, zu Sternen gruppierte Nädelchen

aus, deren Schmelzpunkt bei 176° liegt. Das Pikrat ist unlöslich in Äther, etwas löslich in Wasser, besser in verdünntem Alkohol; von Benzol wird dasselbe leicht aufgenommen.

Analyse.

Aus 0,1605 *gr* Substanz wurden bei 12,5° und 737 *mm* Barometerstand 20,6 *cc* Stickstoff erzielt, also 14,73 %.

Berechnet für $C_{23}H_{23}N_5O_7$:			Gefunden:
N_5	70	14,55	14,73.

Die durch Kondensation von Aethylendiphenyldiamin und Aethylen-β-dinaphtyldiamin mit Aldehyden erhaltenen fünfgliedrigen Atomringe zeichnen sich aus durch ihre Unfähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden, indem sie durch dieselben in ihre Komponenten gespalten werden.

Man vermutete, dass die durch Einwirkung von Aldehyden auf Trimethylendiphenyldiamin gebildeten sechsgliedrigen Ringe sich beständiger gegen Säuren verhalten würden, was sich jedoch leider nicht als richtig erwiesen hat.

Was nun den durch Erhitzen von Aethylenanilin mit Trimethylenbromid erzeugten Ringkomplex anbetrifft, so ist derselbe eine beständige Base, die daher mit Säuren Salze zu bilden vermag.

Aus den über diesen Körper angestellten Untersuchungen erhellt nicht, ob derselbe einen sieben- oder aber sechsgliedrigen Ring darstellt, und ist es daher die Aufgabe weiterer darauf hinzielenden Forschungen, das Bild seiner Konstitution zu erschliessen.